

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-290678

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

B41M 3/12

B41M 5/40

B41M 5/26

(21)Application number : 07-124455

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1995

(72)Inventor : SUZUKI TAMOTSU

ENDO TOSHIAKI

YAMAMOTO MITSURU

## (54) THERMAL TRANSFER SHEET AND IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermal transfer sheet having a high sensitivity, a reduced running noise at the time of transfer, and a good gradation reproducibility and preventing misregistration in overlapping colors at the time of forming a multicolor image for realizing a color image of a higher sharpness and an image forming method therefor.

CONSTITUTION: A thermal transfer sheet is provided with an ink layer containing 30-70wt.% pigment and 25-65wt.% amorphous organic polymer having a softening point in the temperature range of 40-150° C and ranging 0.2-1.0µm in layer thickness and an adhesive layer formed thereon. An image-receiving sheet is overlapped on the adhesive layer of the thermal transfer sheet. On the back surface of the thermal transfer sheet, a thermal head is pressed, or a laser light modulated by digital signals is emitted (or a laser light modulated by digital signals is emitted in an ablation method). In this manner, a transfer image formed with an area gradation of a 1.0 or more optical reflection density is formed on the image-receiving sheet.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-290678

(43)公開日 平成8年(1996)11月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30		7416-2H	B 4 1 M 5/26	J
3/12			3/12	
5/40		7416-2H	5/26	L
5/26		7416-2H		F
		7416-2H		A
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-124455

(22)出願日 平成7年(1995)4月25日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 鈴木 保

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 遠藤 俊明

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 山本 充

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 感熱転写シートおよび画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 高感度であり、転写時の走行音が減少し、階調再現性が良く、また多色画像を形成する際の各色の重なり位置ズレが防止され、よりシャープなカラー画像の実現が可能な感熱転写シート及び画像形成方法を提供する。

【構成】 顔料及び軟化点が40℃～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ、30～70重量%及び25～65重量%含み、層厚が0.2μm～1.0μmの範囲に有るインキ層、及び該インキ層の上に接着層を有する感熱転写シート。上記感熱転写シートの接着層の上に受像シートを重ね、感熱転写シートの背面からサーマルヘッドを押し当て、あるいはデジタル信号により変調されたレーザー光を照射し（又はデジタル信号により変調されたレーザー光を照射し、アブレーション法により）、受像シート上に光学反射濃度が1.0以上の面積階調で構成される転写画像を形成することからなる画像形成方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料及び軟化点が40℃～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ、30～70重量%及び25～65重量%含み、層厚が0.2μm～1.0μmの範囲に有るインキ層、及び該インキ層の上に接着層を有する感熱転写シート。

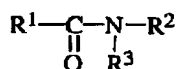
【請求項2】 インキ層中の顔料の70重量%以上のものの粒径が0.1～1.0μmの範囲にある請求項1に記載の感熱転写シート。

【請求項3】 接着層が、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及びポリビニルピロリドンからなる群より選ばれる高分子重合体からなる層である請求項1に記載の感熱転写シート。

【請求項4】 インキ層中に、更に含窒素化合物が含有されており、該含窒素化合物が一般式(I)：

【化1】

(I)



【式中、R<sup>1</sup> は炭素数8～24のアルキル基を表し、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> はそれぞれ独立に水素原子もしくは炭素数1～12のアルキル基を表す；ただし、いずれのアルキル基も、エーテル結合を含むか、あるいはヒドロキシ基で置換されていてもよく、また、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> がともに水素原子の場合には、R<sup>1</sup> のアルキル基は少なくとも一つのエーテル結合もしくはヒドロキシ基を含む。】で表わされるアミド化合物である請求項1に記載の感熱転写シート。

【請求項5】 請求項1に記載の感熱転写シートの接着層の上に受像シートを重ね、感熱転写シートの背面からサーマルヘッドを押し当て、受像シート上に光学反射濃度が1.0以上の面積階調で構成される転写画像を形成することからなる画像形成方法。

【請求項6】 請求項1に記載の感熱転写シートの接着層の上に受像シートを重ね、感熱転写シートの背面からサーマルヘッドを押し当て、受像シート上に面積階調で構成される転写画像を転写し、次いで、該受像シート上の転写画像を、別に用意した白色支持体の上に再転写して、該白色支持体上に光学反射濃度が1.0以上の面積階調で構成される転写画像を形成することからなる画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インキ層を有する感熱転写シートおよびその感熱転写シートを用いる画像形成方法に関し、特に、サーマルヘッドプリンタを用いて、インキ層を受像シート上に、面積階調記録により画像様に転写し、高品質の多階調のカラー画像（フルカラー画像）を形成するために有用な感熱転写シートおよびこれ

2

を用いた画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、サーマルヘッドプリンタを使用し、カラー画像を形成する感熱転写記録方式としては、昇華型染料転写方式と熱溶融型転写方式とが知られている。昇華型染料転写方式は、昇華型染料と結合剤とからなる転写層を支持体上に設けた転写シートを受像シートと重ね、転写シートの支持体の裏側からサーマルヘッドにより画像様に熱を与え、昇華型染料を昇華させて受像シートに転写し、受像シート上に画像を形成する方式である。この方法において、イエロー、マゼンタ、シアン

の各々の昇華型染料を有する転写シートを使用することにより、カラー画像（フルカラー画像）を形成することも出来る。

【0003】しかしながら、昇華型染料方式は以下のような欠点を有している。

(1) 画像の階調表現が主として濃度階調（染料の種類あるいは量を制御）を利用するもので有り、写真に類似する階調の画像を得ることを目的とする場合には適しているが、例えば面積階調（多値記録）のみで階調表現をする印刷分野で使用されているカラーブルーフ用には適していない。

(2) 画像形成が染料の昇華を利用しているため、出来上がり画像のエッジシャープネスが充分となりにくく、また太線に比べ細線のベタ濃度が薄くなる傾向がある。これらは文字画像の品質に関して重大な欠点となる。

(3) 画像の耐久性が劣るので、耐熱性や耐光性を要求する分野への利用が制限される。

(4) 感熱記録感度が熱溶融型転写方式に比べ低いため、将来実用が期待されている高解像力サーマルヘッドを用いる高速記録材料としては適していない。

(5) 熱溶融型転写材料に比べ転写材料が高価である。

【0004】一方、熱溶融型転写方式は、支持体上に顔料や染料などの色材とワックスなどの結合剤からなる熱溶融性のインキ転写層を設けた感熱転写シートを用意し、これを受像シートと重ね、転写シートの支持体の裏側からサーマルヘッドにより画像様に熱を与え、該転写層を溶融して受像シート上に転写融着させて画像を形成する方式である。熱溶融型転写方式は昇華型染料転写方式に比べて、感熱感度が高い、材料が安価である、また画像の耐光性が優れている等の利点を有しているものの、次のような欠点を有している。すなわち、熱溶融転写方式の大きな欠点は、昇華型染料転写方式に比べカラー画像の品質が劣ることである。これは、この方式による一般的な記録方式が濃度階調記録による階調再現ではなく、二値記録であることによる。勿論、熱溶融転写方式において、二値記録を利用せず、多階調のカラー画像を形成することを目的に、濃度階調記録を達成するためのインキ転写層の改良の提案が種々なされてきた。しかしながら、これらの改良の考え方の基本は、サーマルヘ

ッドによる加熱でインキ層の結合剤が溶融して粘度が低下する結果、受像シートへの粘着力が増加して転写する特性を利用し、サーマルヘッドの昇温を制御して、インキ層内部の凝集破壊を制御し、これによりインキ層の転写量を制御すること、すなわち熱転写記録のガンマ特性を軟調化することによって多階調記録を行なうことに有る。しかし、このような方式を利用しても、熱溶融転写方式は昇華染料転写方式に比べ、多階調性の点において劣っている。また、一般に細線などの画像濃度の再現性についても熱溶融転写方式は劣るとされている。

【0005】また熱溶融型転写方式では、通常低融点の結晶性ワックスをインキ層の結合剤として用いているため、熱印字の際の感熱転写シート中でのインキのニジミによって、解像力の低下が発生しやすく、また転写画像の定着強度が不十分となりやすいことも問題となる。更には、結晶性ワックス類は結晶相の光散乱により透明な画像を得難いという欠点を有している。このことは、イエロー画像、マゼンタ画像、シアン画像などの重なり画像としてのフルカラー画像を形成する場合には大きな欠点となる。さらに、インキ層総量に対する顔料比率が高い場合にも、このようなフルカラー画像の透明性の低下が発生しやすい。従って、特公昭63-65029号公報に述べられているごとく、通常着色剤はインキ層の総量100重量部に対して20重量部以下で用いられ、これ以上で使用される場合は透明性が低下する。

【0006】熱溶融転写方式のカラー画像の色再現を改良するためには、種々の提案がなされてきた。例えば、特開昭61-244592号公報（特公平5-13072号公報）には、連続階調性（濃度階調性）を持続した上で透明性、定着画像強度等を改良する目的で、65重量%以上の非晶質ポリマーと離型性物質と着色剤（染料や顔料）よりなる感熱インキ層を有する感熱転写シートが提案されている。この公報には、非晶質ポリマーが65重量%より少ない場合には感熱転写シートの透明性が著しく悪化し、良好なカラー再現性が得られず、特に良好な透明性を得るには、非晶質ポリマーの含有量は70重量%が必要であると述べられている。そして透明性を維持する上での感熱インキ層に含有される着色剤は20重量%が限度であり、また実用上必要な画像濃度や画像強度を得るためには、感熱インキ層の層厚は通常1 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ が好ましいとされ、実施例では、感熱インキ層の層厚として3 $\mu\text{m}$ が採用されている。尚、この公報には、その発明の感熱転写シート（感熱記録材料）は二値記録や多値記録にも使用できる旨の示唆がある。しかしながら、本発明者の検討によると、上記の公報に記載の感熱転写シートを用いる連続階調記録も、その濃度階調の連続性および安定性の面で十分に満足できるものとはいえない。一方、上記の感熱転写シートを用いて得られる多値転写画像や二値転写画像においては、十分な濃度階調が得られにくい上に、透明性（特にフルカラー画

像の透明性）が充分でなく、またエッジシャープネスについても充分満足できるものとはいえない。

【0007】一方、感熱転写方式において、面積階調を利用する多値記録（すなわち、面積が種々異なるドットを利用して記録を行なう画像形成、VDS：バリアブル・ドット・システム）で多階調のフルカラー画像を得る方法が既に知られている。そして、この面積階調を利用する多値記録に使用するための感熱転写シートは下記のような特性を有していることが望ましいことも知られている。

10

（1）各色とも所定の画像濃度が有ること。特にブルー用途などの点から最終的に得られるシアン、マゼンタおよびイエロー画像濃度（白色支持体上での再転写画像濃度）はその光学反射濃度がそれぞれ少なくとも1.0以上有ることが必要であり、1.2以上、特に1.4以上であることが望ましいとされている。そして、特にブラックに関しては1.5以上有ることが望ましいとされている。従って、感熱転写シートは、このような高濃度の画像を形成できるものであることが望まれる。

20

（2）階調再現性に優れていること。

（3）線あるいは点の画像のエッジシャープネスに優れたドット形状を形成できるもの。

（4）転写されたインキ層の透明性が高いこと。

（5）高感度であること。

（6）印刷本紙（通常はコート紙などの白色支持体）に転写された画像が、質感、画像の光沢度等において印刷物に高い近似性を示すこと。

30

【0008】なお、近年において感熱転写シートへの熱供給手段としてのサーマルヘッドプリンタの技術的進歩は著しい。そして、サーマルヘッドそのものの高解像力化を可能とし、かつ面積階調で多階調記録を可能にする印字方式としては、特開平4-19163号公報、及び特開平5-155057号公報に記載の副走査分割方式や、「電子写真学会年次大会1992/7/6予稿集」に記載の熱集中型方式などが提案されている。

【0009】

40

【発明が解決しようとする課題】本願出願人は、特に面積階調による多階調転写方式に適した感熱転写シートに関する発明について、既に特許出願した（特願平5-263695号出願）。上記の特許出願の感熱転写シートを使用することにより、面積階調のみの顔料転写方式で多階調高品質カラー画像やモノクロ画像が得られ、通常の画像形成のみならず印刷分野におけるカラーブルー、版下原稿あるいは顔料の耐久性を生かして、カード分野や屋外ディスプレイ分野やメーターディスプレイ分野などへの展開も可能になった。

50

【0010】しかしながら、上記のような優れた性能を有する感熱転写シートにおいても更に改良の余地があり、例えば、感度や階調再現性、また特にサーマルヘッドを用いた熱転写時に発生する走行音（剥離に伴って発

生する音)の低減化、更に各色画像を重ね合わせて多色画像を形成する際の各インキ層の移行性の違いから生じられると思われる位置ズレの防止などにおいては、更なる改良が望ましいことがわかった。このような位置ずれの発生は、最終的に得られる画質のボケ(画像のダブリ)となって現れる。

【0011】従って、本発明の目的は、多階調転写方式に適し、上記(1)～(6)に示すような要件を満たす優れた特性を有する感熱転写シートを提供することであり、特に本発明では、高感度であり、転写時の走行音が減少し、階調再現性が良く、また多色画像を形成する際の各色の重なり位置ズレが防止され、よりシャープなカラー画像の実現が可能な感熱転写シート、およびこれを用いる画像形成方法を提供することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような良好な性能を有する感熱転写シートを求めて鋭意研究を重ねた結果、従来の昇華染料感熱転写方式や溶融転写方式に対して、本発明の熱接着薄膜剥離方式とでもいうべき方式、すなわち、顔料を高濃度に含有した薄膜インキ層を剥離転写する方式を利用し、かつ感熱インキ層の上に更に接着層を設けることにより、飛躍的に感度、画質(画像のダブリ、階調再現性など)を改良でき、また転写時の走行音の低減化をも達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0013】本発明は、顔料及び軟化点が40℃～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ、30～70重量%及び25～65重量%含み、層厚が0.2μm～1.0μmの範囲に有るインキ層、及び該インキ層の上に接着層を有する感熱転写シートにある。

【0014】また本発明は、上記の感熱転写シートの接着層の上に受像シートを重ね、感熱転写シートの背面からサーマルヘッドを押し当て、受像シート上に光学反射濃度が1.0以上の面積階調で構成される転写画像を形成することからなる画像形成方法にもある。

【0015】更に本発明は、上記の感熱転写シートの接着層の上に受像シートを重ね、感熱転写シートの背面からサーマルヘッドを押し当て、受像シート上に面積階調で構成される転写画像を転写し、次いで、該受像シート上の転写画像を、別に用意した白色支持体の上に再転写して、該白色支持体上に光学反射濃度が1.0以上の面積階調で構成される転写画像を形成することからなる画像形成方法にもある。

【0016】本発明は、以下の態様であることが好ましい。

(1) インキ層中の顔料の70重量%以上のものの粒径が0.1～1.0μmの範囲にある。

(2) 接着層が、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及びポリビニルピロリドンからなる群より選

ばれる高分子重合体からなる層である。

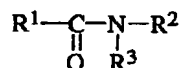
(3) 接着層が、0.01～10μm(好ましくは、0.01～2μm、更に好ましくは、0.05～1.0μm)の層厚で形成されている。

(4) インキ層中に含窒素化合物が含有されており、該含窒素化合物が、一般式(I)で表わされるアミド化合物である。

【0017】

【化2】

(I)



【式中、R<sup>1</sup>は炭素数8～24のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子もしくは炭素数1～12のアルキル基を表す；ただし、いずれのアルキル基も、エーテル結合を含むか、あるいはヒドロキシ基で置換されていてもよく、また、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>がともに水素原子の場合には、R<sup>1</sup>のアルキル基は少なくとも一つのエーテル結合もしくはヒドロキシ基を含む。】

【0018】(5) 前記非晶質有機高分子重合体が、ブチラール樹脂あるいはスチレン/マレイン酸半エステル樹脂である。

(6) インキ層の層厚が、0.2～0.6μmの範囲にある。

【0019】以下、本発明の感熱転写シートについて説明する。本発明の感熱転写シートは、前述のように、支持体、インキ層、そして接着層をこの順に積層された構造を有する。インキ層は、顔料及び軟化点が40℃～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体をそれぞれ、30～70重量%及び25～65重量%含み、膜厚が0.2μm～1.0μmの範囲に有る。この本発明の感熱転写シートは、感熱転写により、特に面積階調による多階調の画像(特にフルカラー画像)を形成するのに有利に用いられるが、二値記録にも利用することができることは勿論である。以下に、支持体、インキ層、そして接着層の順に説明する。

【0020】感熱転写シートの支持体としては、従来の溶融転写や昇華転写用感熱転写シートの支持体として公知の種々の支持体を使用されるが、通常のサーマルヘッド転写シートと同様に裏面に離型処理を施した、厚み5μm前後のポリエステルフィルムが特に好ましい。

【0021】本発明の感熱転写シートのインキ層は、顔料及び非晶質有機高分子重合体を含む層である。インキ層に含まれる顔料としては、種々の公知の顔料が使用でき、例えばカーボンブラック、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、アンスラキノン系、イソインドリノン系等の顔料が挙げられる。これらは二種類以上組み合わせて使用することも可能であり、また色相調整のため公知の染料を添加してもよい。本発

明の感熱転写シートにおいて、薄膜で所定の濃度を出すためには、インキ層中の顔料の含有量は、30重量%～70重量%（好ましくは、30～50重量%）である。顔料比率が30重量%未満では上記所定の膜厚で濃度を出すことが困難になる。また本発明において、顔料の粒径は、顔料の70重量%以上が0.1～1.0 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。粒径が大きい場合にはカラー再現性時の各色の重なり部の透明性が損なわれやすく、かつ先の層厚と濃度の関係の両者を満たすことが困難になる場合がある。

【0022】本発明の感熱転写シートのインキ層に含まれる軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体としては、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単体重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等の共重合体を挙げることができる。これらの樹脂は二種以上混合して用いることもできる。これらのうち、分散性の観点からブチラール樹脂やスチレン/マレイン酸半エステル樹脂等が好ましい。これら樹脂の軟化点は40℃～150℃の範囲で選ばれる。150℃を越えると熱記録感度が低くなり易く、他方40℃未満ではインキ層の耐接着性が劣る傾向にある。なお、ブチラール樹脂の具体例としては、デンカブチラール#2000-L（重合度：約300）、#4000-1（重合度：約920）（以上、電気化学工業（株）製）、エスレックBX-10（Tg：74℃、重合度：80、アセタール化度：69モル%）、エスレックBL-S（Tg：61℃、エタトル粘度：12cps、以上積水化学（株）製）を挙げることができる。

【0023】本発明の感熱転写シートにおいて、インキ層中の非晶質有機高分子重合体の含有量は、25～65重量%（好ましくは、30～50重量%）である。

【0024】本発明の感熱転写シートのインキ層には、

表1：アミン及びハロゲン化アシルの組み合わせの例

ハロゲン化アシル	アミン
----------	-----

更に含窒素化合物が含有されていることが好ましい。含窒素化合物としては、例えば、前記一般式（I）で表されるアミド化合物、アミン類、後述する一般式（II）または（III）で表される第四級アンモニウム塩類、ヒドラジン類、芳香族アミン類、複素環芳香族化合物を挙げることができる。これらのうちでは、前記一般式（I）で表されるアミド化合物が好ましい。

【0025】以下に、含窒素化合物について更に詳しく説明する。まず、一般式（I）で表わされるアミド化合物について詳述する。一般式（I）において、R<sup>1</sup>で表わされるアルキル基は、炭素数8～18（更に好ましくは、炭素数12～18）のアルキル基であることが好ましい。R<sup>2</sup>で表わされるアルキル基は、炭素数1～10（更に好ましくは、炭素数1～8）のアルキル基であることが好ましい。またR<sup>3</sup>で表わされるアルキル基は、炭素数1～4（更に好ましくは、炭素数1～3）のアルキル基が好ましい。R<sup>3</sup>は、水素原子であることも好ましい。

【0026】一般式（I）で表されるアミド化合物は、例えばSchotten-Baumann法として知られているように、アミンのアルカリ水溶液にハロゲン化アシルを添加して反応させてアシル基を導入する方法により得られる。この場合の反応条件は、アミンのアルカリ水溶液を氷冷し、この溶液中にハロゲン化アシルを温度が15℃以下に保つように滴下混合して反応させるような条件が選ばれる。この際、アミン、アルカリ、ハロゲン化アシルの当量比が1：1：1になるようにして生成する固体が、アミド化合物である。

【0027】一方、水に難溶のアミンを使用するとき、エーテル溶液とし、アルカリの代わりにトリエチルアミンに代表される第三アミンを加えた系で反応させることもできる。この場合は、アミンとトリエチルアミンのエーテル溶液にハロゲン化アシルのエーテル溶液を滴下混合して反応させるような反応条件が選ばれる。この際、アミン、トリエチルアミン、ハロゲン化アシルの当量比が1：1：1になるようにする。そして、生成する固体がアミド化合物である。こうして得られたアミド化合物は、必要に応じて再結晶による精製を行うことにより、より高純度のアミド化合物を得ることができる。

【0028】一般式（I）で表されるアミド化合物を生成させるために使用するアミン及びハロゲン化アシルの具体的な組み合わせとしては、表1に示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

【表1】

9	10
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10} \text{COC l}$	$\text{H}_2 \text{NC}_2 \text{H}_4 \text{OH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10} \text{COC l}$	$\text{NH}_3$
$n\text{-C}_9 \text{H}_{19} \text{COC l}$	$\text{CH}_3 \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{15} \text{H}_{31} \text{COC l}$	$\text{CH}_3 \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$\text{CH}_3 \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$n\text{-C}_4 \text{H}_9 \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$n\text{-C}_6 \text{H}_{13} \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$n\text{-C}_8 \text{H}_{17} \text{NH}_2$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$\text{H}_2 \text{NC}_2 \text{H}_4 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{OH}$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$(\text{CH}_3)_2 \text{NH}$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35} \text{COC l}$	$(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{NH}$

【0030】また、生成されるアミド化合物を示す一般式 (I) における  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  の具体的な組み合わせとしては、表2に示されるものが挙げられるが、\*

\* これらに限定されるものではない。

【0031】

【表2】

表2： $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  の具体的な組み合わせの例

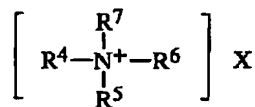
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10}$	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{OH}$	H
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10}$	H	H
$n\text{-C}_9 \text{H}_{19}$	$\text{CH}_3$	H
$n\text{-C}_{15} \text{H}_{31}$	$\text{CH}_3$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$\text{CH}_3$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$\text{C}_2 \text{H}_5$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$n\text{-C}_4 \text{H}_9$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$n\text{-C}_6 \text{H}_{13}$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$n\text{-C}_8 \text{H}_{17}$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{OC}_2 \text{H}_4 \text{OH}$	H
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
$n\text{-C}_{17} \text{H}_{35}$	$\text{C}_2 \text{H}_5$	$\text{C}_2 \text{H}_5$

【0032】次に、一般式 (II) で表わされる第四級アンモニウム塩について述べる。

【0033】

【化3】

(II)



【式中、 $\text{R}^4$  は炭素数1～18のアルキル基或はアリール基を表わし、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～18のアルキル基、またはアリール基を表わし、Xは陰イオンを表わす。】

一般式 (II) において、 $\text{R}^4$  で表わされるアルキル基、そして  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  で表わされるアルキル基は、それぞれ炭素数1～12 (更に好ましくは、炭素数1～

8) のアルキル基が好ましい。またアリール基としては、例えば、フェニル基そしてナフチル基を挙げることができる。上記アルキル基およびアリール基は、置換基を有していても良い。Xで表わされる陰イオンとしては、ハロゲンイオンが好ましく、特に塩素イオン、臭素イオンが好ましい。本発明において、一般式 (II) で表わされる第四級アンモニウム塩の例としては、アンモニウムクロリド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムブロミド、トリエチルメチルアンモニウムクロリドなどを挙げることができる。

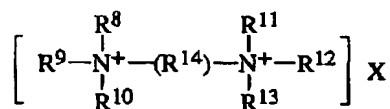
【0034】次に、一般式 (III) で表わされる第四級アンモニウム塩について述べる。

【0035】

【化4】

11

(III)



〔式中、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基またはアリール基を表わし、 $R^{14}$ は炭素数1～12のアルキレン基を表わし、Xは陰イオンを表わす。〕

上記一般式(III)で表わされる第四級アンモニウム塩は、いわゆるビスタイプの第四級アンモニウム塩であり、その例としては、ヘキサメトニウムブロミド〔すなわち、ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウムブロミド)〕を挙げることができる。

【0036】本発明で用いられるアミン類としては、例えば、シクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、エチレンジアミンを挙げることができる。本発明で用いられるヒドラジン類としては、例えば、ジメチルヒドラジンを挙げることができる。本発明で用いられる芳香族アミン類としては、例えば、p-トルイジン、N、N-ジメチルアニリン、N-エチルアニリンを挙げることができる。本発明で用いられる複素環芳香族化合物としては、例えば、N-メチルピロール、N-エチルピリジニウムブロミド、イミダゾール、N-メチルキノリニウムブロミド及び2-メチルベンゾチアゾールを挙げることができる。

【0037】本発明に用いられる前記含窒素化合物は、インキ層中に、0.1～20重量%（好ましくは、1～10重量%）含有されている。また前記含窒素化合物の使用量は、通常、感熱転写シート1m<sup>2</sup>当たり0.001g～2gであり、好ましくは0.01g～0.5gである。

【0038】本発明の感熱転写シートのインキ層には、熱印字の際のインキ層の支持体からの離型性及び熱感度向上の観点から種々の離型剤や軟化剤をインキ層中に20重量%以下の量で加えることも可能である。具体的には、例えばバルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、脂肪酸誘導体、高級アルコール類、多価アルコール類のエテル等誘導体、パラフィンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、ミツロウ、木ロウ、キャンデリラワックス等のワックス類、粘度平均分子量が約1,000から10,000程度の低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン類、或いはオレフィン、 $\alpha$ -オレフィン類と無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の有機酸、酢酸ビニル等との低分子量共重合体、低分子量酸化ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィン類、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタ

12

リレート等長鎖アルキル側鎖を有するメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル又はパーフロロ基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル類の単独もしくはスチレン類等のビニル系単量体との共重合体、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等の低分子量シリコンレジン及びシリコン変性有機物質等、更には長鎖脂肪族基を有するアンモニウム塩、ピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、或いは同様に長鎖脂肪族基を有するアニオン、ノニオン界面活性剤、パーフロロ系界面活性剤等を挙げることができる。これらは、一種あるいは二種以上選択して用いることができる。

【0039】前記の顔料の非晶質有機高分子重合体への分散に関しては、適切な溶剤を加えてボールミルをはじめとする、塗料分野で使用される種々の分散方法が適用される。得られた分散液に、含窒素化合物、離型剤等を加え、塗料を調製し、そしてこのようにして調製した塗料を公知の方法で離型層上に塗布し、インキ層を形成することができる。

【0040】本発明の感熱転写シートのインキ層は、層厚が0.2 $\mu$ m～1.0 $\mu$ m（好ましくは、0.2～0.6 $\mu$ m）の範囲にある。1.0 $\mu$ mよりも厚いインキ層の層厚では、面積階調再現性においてシャドウ部がつぶれやすかったり、ハイライト部がとびやすかったりして、結果的に階調再現性が劣ることとなる。一方、層厚が0.2 $\mu$ m未満では、目的の濃度を出すことが難しくなる。

【0041】インキ層の上に設けられている接着層は、熱転写の際に、接着層と受像シートとの間で高い接着性を示す材料で構成されていることが好ましい。このような材料としては、例えば、ポリビニルアルコール；ポリビニルブチラール；ポリビニルピロリドン；アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、あるいはスチレンの単独重合体、あるいはこれらの単量体と他の単量体との共重合体；エチレン共重合体（例、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸エステル共重合体）；ポリエステル樹脂；セルロース系樹脂（例、ニトロセルロース）；ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン）；ポリアミド；ポリウレタン；ワックス；合成ゴム（例、スチレンブタジエン）；及び塩化ゴムを挙げることができる。これらの内では、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール及びポリビニルピロリドンから選ばれるものが好ましい。特に、ポリビニルアルコール又はポリビニルブチラールが好ましい。以上の材料は、単独で使用しても良いし、あるいは二以上の材料を組み合わせ使用しても良い。本発明においては、接着層が受像シートの表面層（受像層）の使用材料と同じ材料を用いて構成されている場合、接着層と受像



層の構造が近似している場合、あるいは接着層が受像層と同一の溶剤で溶解可能な材料で構成されている場合に特に顕著な効果が得れる。

【0042】接着層は、上記の材料を適当な溶剤に溶かして塗布液を調製し、これを常法の塗布方法を利用してインキ層の上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。用いる溶剤としては、例えば、水、アルコール系（例、メタノール、エタノール、プロパノール）、炭化水素系（例、トルエン、キシレン、シクロヘキサノール）、ハロゲン化水素系、ケトン系（例、アセトン、メチルエチルケトン）、およびエステル系（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル）の溶剤を挙げることができる。接着層は、通常0.01~10 $\mu$ m、好ましくは、0.01~2 $\mu$ m、更に好ましくは0.05~1.0 $\mu$ mの膜厚で形成する。

【0043】本発明の感熱転写シートのインキ層は主成分が顔料と非晶質の有機高分子重合体であり、かつ従来のワックス溶解型に比べ顔料比率も高く、通常の溶解型に比べ熱転写時の粘度が10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> cpsのように低くなることはなく、150℃の温度において少なくとも10<sup>4</sup> cpsよりも高い。またインキ層の上には、受像層に対して高い接着性を有する接着層が設けられているため、本発明の感熱転写シートを用いた画像形成方法は、受像シートへの熱接着性、あるいはカラー画像作成の場合はインキ層と接着層間の熱接着性を利用した薄膜剥離現像タイプの画像形成であるということもできる。このことがインキ層の薄層化の効果とあいまって、高解像力性を維持した上でシャドウ部からハイライト部に至る広い階調再現を可能にし、かつエッジシャープネスを良好にし、更に100%の画像の転写を可能にする。これにより、例えば4ポイントの小さな文字とベタ部の濃度の均一性さえも再現することができる。

【0044】本発明の画像形成方法で利用する受像シートとしては、熱軟化性の合成紙やあるいは米国特許第4482625号、同第4766053号、及び同第4933258号各明細書などに記載の有機高分子重合体を含む熱接着層を設けた受像シート技術の使用が可能であ \*

ポリビニルブチラール

(デンカブチラール#2000-L、電気化学工業(株)製)

顔料

(単位:重量部)

	A	B	C	D
シアン顔料(C. I. PB. 15:4)	12	-	-	-
マゼンタ顔料(C. I. PR. 57:1)	-	12	-	-
イエロー顔料(C. I. PY. 14)	-	-	12	-
ブラック顔料(CB-100)	-	-	-	15.6

分散助剤

0.8重量部

(ソルスバースS-20000、ICIジャパン(株)製)

溶剤(n-プロピルアルコール)

110重量部

【0047】上記のA、B、C、およびDの分散液の各々10重量部に対して、N-ヒドロキシエチル-12-

\*る。これら少なくとも有機高分子重合体を含む熱接着層を設けた受像シートの支持体としては、紙、あるいはポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等のプラスチックフィルム等を用いることができる。また、プルーフ用として使用する場合には、印刷本紙と同じ紙に画像を形成するためにプラスチックフィルム上に形成された転写画像を印刷本紙に再転写して画像を形成させてもよい。

10 【0045】次に、本発明の画像形成方法について説明する。本発明の画像形成方法は、前記構成を有する感熱転写シート、及び前記のような受像シートを用いて、サーマルヘッドプリンタを利用して実施することができる。まず、サーマルヘッドプリンタを利用する場合には、本発明の感熱転写シートの接着層の上に前記のような受像シートを重ね、感熱転写シートの背面からサーマルヘッドを押し当て、印字した後、該転写シートの支持体を受像シートから剥離することにより実施され、これにより、受像シート上にその光学反射濃度が、1.0以上の面積階調による転写画像を形成することができる。また、上記のようにして得られた受像シート上の転写画像を更に、別に用意した印刷本紙となる白色支持体に重ね、この状態で加圧、加熱処理することによって、白色支持体上に再転写を得ることができる。これにより、その光学反射濃度が1.0以上の面積階調で構成される再転写画像を形成することができる。上記の画像形成方法は、具体的には、従来から感熱転写シートを用い、サーマルヘッドプリンタを利用した画像形成方法として知られている方法を利用して実施することができる。

30 【0046】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

(感熱転写シートの作成)それぞれ下記の組成を有する四種類のインキ層用顔料・非晶質有機高分子重合体分散液A、B、CおよびDを調製した。

15

ン40重量部を加えて塗布液A、B、C、およびDとした。次いで、これらの塗布液を、裏面に離型処理された厚み5 $\mu$ mのポリエステルフィルム（帝人（株）製）に回転塗布機（ホワイラー）を使用して、乾燥層厚が、塗布液Aが0.36 $\mu$ m、塗布液Bが0.38 $\mu$ m、塗布液Cが0.42 $\mu$ m、そして塗布液Dが0.40 $\mu$ mになるようにそれぞれ塗布した。使用したシアン顔料の粒度（粒径）分布を図1に、マゼンタ顔料の粒度分布を図2に、そしてイエロー顔料の粒度分布を図3に示す。なお、ブラック顔料の粒度分布は、上記のものとはほぼ同じであった。

【0048】（接着層の作成）ポリビニルブチラルの0.01重量%のメタノール溶液を接着層形成用の塗布液とした。得られた塗布液を前記で得た各色の塗膜の上にホワイラーを使用して、乾燥層厚が0.2 $\mu$ mになるように塗布し、それぞれ接着層を形成した。以上のように\*

#### 受像第一層用塗布液

塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体 （MPR-TSL、日信化学（株）製）	25重量部
ジブチルオクチルフタレート （DOP、大八化学（株）製）	12重量部
界面活性剤 （メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	4重量部
溶剤（メチルエチルケトン）	75重量部

【0052】

#### 受像第二層用塗布液

ポリビニルブチラル （デンカブチラル#2000-L、電気化学工業（株）製）	16重量部
N、N-ジメチルアクリルアミド／ブチル アクリレート共重合体	4重量部
界面活性剤 （メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.5重量部
溶剤（n-プロピルアルコール）	200重量部

【0053】厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム支持体の上に、回転塗布機を使用して上記の受像第一層形成用塗布液を300rpmで塗布し、100℃のオーブン中で2分間乾燥した。得られた受像第一層の層厚は20 $\mu$ mであった。さらに受像第一層の上に、回転塗布機を使用して受像第二層用塗布液を200rpmで塗布し、100℃のオーブン中で2分間乾燥した。得られた受像第二層の層厚は2 $\mu$ mであった。

【0054】【サーマルヘッドを利用した画像形成およびその評価】前記で得た感熱転写シート（サンプル1～2および比較対照サンプル1）と受像シートとを用い、以下の手順で画像形成方法を実施した。まず、シアン感熱転写シートと受像シートとを重ね合せ、副走査分割法によるサーマルヘッド記録装置により感熱印字した。この原理は75 $\mu$ m×50 $\mu$ mのヘッドを50 $\mu$ m方向に、微小送り3 $\mu$ mピッチでオンオフすることにより、

16

\*にして、シアン感熱転写シート、マゼンタ感熱転写シート、イエロー感熱転写シート、そしてブラック感熱転写シートをそれぞれ作成した（サンプル1）。

【0049】【実施例2】実施例1の接着層の作成において、ポリビニルブチラルの0.01重量%のメタノール溶液の代わりに、ポリビニルアルコールの0.01重量%の水／メタノール混合溶液を使用した以外は、同様にしてそれぞれの色に対応する感熱転写シートを作成した（サンプル2）。

【0050】【比較例1】実施例1の感熱転写シートの作成において、接着層を設けなかった以外は、同様にしてそれぞれの色に対応する感熱転写シートを作成した（比較対照のサンプル1）。

【0051】（受像シートの作成）下記の組成を有する受像第一層形成用の塗布液及び受像第二層形成用の塗布液を調製した。

面積階調のみの多段階記録を行う方式である。次いで、シアン感熱転写シートのポリエステルフィルム（支持体）を剥離し、受像シート上に面積階調のみよりなる画像を形成させた。次にマゼンタ感熱転写シートを、シアン画像が形成されている受像シートの上に重ね合せ、位置を合わせて同様に印字し、該マゼンタ転写シートのポリエステルフィルムを剥離することにより、受像シート上にマゼンタ画像を形成させた。更に同様にしてマゼンタ画像の上に、イエロー画像を形成させ、そして更に同様にしてイエロー画像の上に、ブラック画像を形成させ、受像シート上に面積階調のみよりなるカラー画像（フルカラー画像）を形成した。

【0055】次に、カラー画像が形成された上記受像シートを、アート紙と重ね合せ、4.5kg/cm<sup>2</sup>の圧力、130℃、4m/秒のスピードで熱ローラーを通したのち、受像シートのポリエステルフィルムを剥がし取って、転写インク画像を載せた受像第二層をアート紙上

17

に残し、カラー画像を得た。なお、得られたカラー画像における各単色の反射濃度は下記の通りであった。

光学濃度（ベタ部）

シアン 1. 5 3  
マゼンタ 1. 4 3  
イエロー 1. 5 8

【0056】以上の画像形成に際して、印字走行時に発生する音（走行音）について10人による官能評価を行った。また、得られたカラー画像に対して、感度、階調\*

AA

感度：比較対照に比べ非常に高い。

階調再現性：比較対照に比べ非常に良好。

走行音：比較対照に比べ非常に小さい。

また、見当精度については、A3サイズの画面の四隅にトンボの入った画像を出力し、各色間のズレ量を測定し、その平均値を求め、評価した。結果を表3に示す。 ※

表3

接着層の構成		感度	階調 再現性	走行音	見当精度 ( $\mu\text{m}$ )
サンプル1	ポリビニルブチラール	AA	AA	AA	20
サンプル2	ポリビニルアルコール	AA	AA	AA	30
比較対照 サンプル1	接着層なし	CC	CC	CC	50

【0058】上記表3の結果から、接着層を設けることにより、感度、階調再現性などの性能が改良されると共に、走行音も低減され、また位置ズレも少なく、画質の高いカラー画像を得ることができることがわかる。さらに、得られたカラー画像は、紙の凹凸に追従した画像表面がマット化され、表面光沢が印刷物に非常に近似した画像であった。

【0059】

【発明の効果】本発明の接着層を有する感熱転写シートは、接着層を設けたことにより、インキ層の移行性が向上するため、非常に高感度になる。また、本発明の接着層を有する感熱転写シートを用いることにより、特に、サーマルヘッドを用いた熱転写による画像形成時の走行音の低減化を図ることができる。更に、得られる転写画

18

\*再現性、そして見当精度について評価した。感度は、得られた画像のグレースケール部分の濃い、薄いを判断した（即ち、同じ出力で記録した場合、感度が高いとその部分のドットが大きくなり、網点画像の濃度が高くなる）。評価は、感度、走行音および階調再現性については、以下のような相対評価で行った。すなわち、比較対照のサンプル1を用いて得られたカラー画像を標準（CC）に、以下の基準で評価した。

BB

比較対照に比べ高い。

比較対照に比べ良好。

比較対照に比べ小さい。

※【0057】

【表3】

30 【図面の簡単な説明】

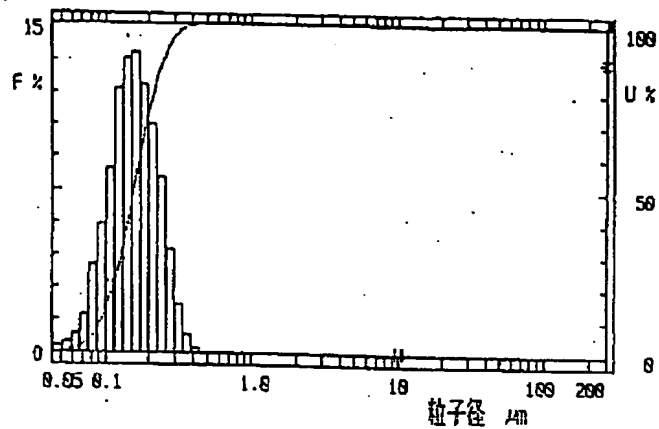
【図1】実施例1で用いたシアン顔料の粒度分布を示すグラフである。グラフの横軸は粒子径（ $\mu\text{m}$ ）を、そして左縦軸は各粒径の粒子の％、そして右縦軸は累積％を示す。

【図2】実施例1で用いたマゼンタ顔料の粒度分布を示すグラフである。グラフの表示方法は図1と同じである。

40 【図3】実施例1で用いたイエロー顔料の粒度分布を示すグラフである。グラフの表示方法は図1と同じである。

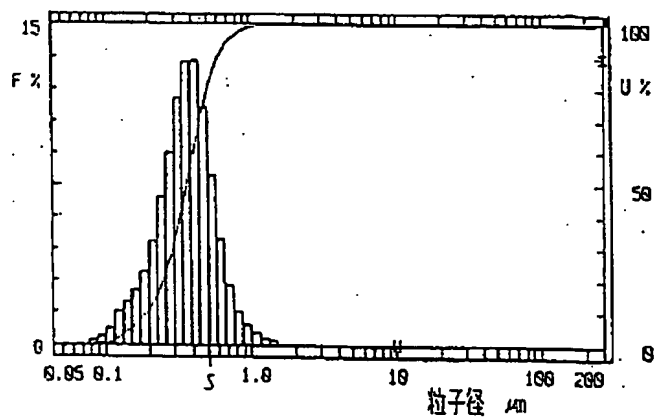
【図1】

粒度分布グラフ

メジアン径 =  $0.154\mu\text{m}$ 粒子径% :  $10.00\mu\text{m}$  = 100.0%比表面積 =  $422354\text{cm}^2/\text{cm}^3$ %粒子径 : 90.0% =  $0.252\mu\text{m}$ 

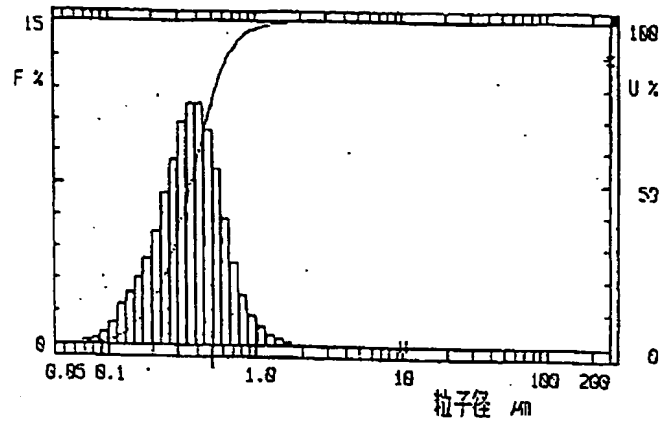
【図2】

粒度分布グラフ

メジアン径 =  $0.365\mu\text{m}$ 粒子径% :  $10.00\mu\text{m}$  = 100.0%比表面積 =  $189370\text{cm}^2/\text{cm}^3$ %粒子径 : 90.0% =  $0.599\mu\text{m}$

【図3】

粒度分布グラフ

メジアン径 =  $0.364\mu\text{m}$ 粒子径% :  $10.00\mu\text{m}$  = 100.0%比表面積 =  $193350\text{cm}^2/\text{cm}^3$ %粒子径 : 90.0% =  $0.655\mu\text{m}$ 

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7416-2H

B 4 1 M 5/26

P

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

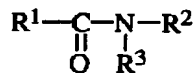
[Claim(s)]

[Claim 1] The thermal-ink-transfer-printing sheet which has a glue line on the ink layer which contains 25 to 65% of the weight, and is in 30 - 70 % of the weight, and the range whose thickness is 0.2 micrometers - 1.0 micrometers, respectively about the amorphous organic macromolecule polymer in the temperature requirement a pigment and whose softening temperature are 40 degrees C - 150 degrees C, and this ink layer.

[Claim 2] The thermal-ink-transfer-printing sheet according to claim 1 in the range whose particle size of 70% of the weight or more of the thing of the pigment in an ink layer is 0.1-1.0 micrometers.

[Claim 3] The thermal-ink-transfer-printing sheet according to claim 1 which is the layer which a glue line turns into from the macromolecule polymer chosen from the group which consists of polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, and a polyvinyl pyrrolidone.

[Claim 4] in an ink layer, a nitrogen-containing compound contains further -- having -- \*\*\*\* -- this nitrogen-containing compound -- general formula (I): -- [Formula 1]



; to which R1 expresses the alkyl group of carbon numbers 8-24 among [type, and R2 and R3 express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively -- however any alkyl group is permuted by the hydroxy group, including ether linkage -- having -- \*\*\*\* -- R2

[ moreover, ] And R3 the case where they are both hydrogen atoms -- R1 An alkyl group contains at least one ether linkage or a hydroxy group. ] The thermal-ink-transfer-printing sheet according to claim 1 which is the amide compound come out of and expressed.

[Claim 5] The image formation approach which consists of forming the transfer picture which piles up a television sheet on the glue line of a thermal-ink-transfer-printing sheet according to claim 1, and presses a thermal head from the tooth back of a thermal-ink-transfer-printing sheet, and by which optical reflection density is constituted from 1.0 or more area gradation on a television sheet.

[Claim 6] The image formation approach which consists of piling up a television sheet on the glue line of a thermal-ink-transfer-printing sheet according to claim 1, pressing a thermal head from the tooth back of a thermal-ink-transfer-printing sheet, imprinting the transfer picture which consists of area gradation on a television sheet, re-imprinting subsequently on the white base material which prepared the transfer picture on this television sheet independently, and forming the transfer picture by which optical reflection density is constituted from 1.0 or more area gradation on this white base material.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the thermal-ink-transfer-printing sheet which has an ink layer, and the image formation approach using the thermal-ink-transfer-printing sheet, especially, using a thermal head printer, this invention imprints an ink layer in the image by area gradation record on a television sheet, and in order to form the multi-tone color picture (full color image) of high quality, it relates to the image formation approach using a useful thermal-ink-transfer-printing sheet and this useful.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a thermal-ink-transfer-printing recording method which forms a color picture using a thermal head printer, the sublimation mold color imprint method and the thermofusion mold imprint method are learned. A sublimation mold color imprint method is a method which piles up the imprint sheet which prepared the imprint layer which consists of a sublimation mold color and a binder on the base material with a television sheet, gives the image heat by the thermal head from the background of the base material of an imprint sheet, is made to sublimate a sublimation mold color, imprints on a television sheet, and forms an image on a television sheet. In this approach, a color picture (full color image) can also be formed by using the imprint sheet which has yellow, a Magenta, and the sublimation mold color of cyanogen.

[0003] However, the sublimation mold color method has the following faults.

- (1) Although it is suitable in aiming at obtaining the image of the gradation with which the gradation expression of an image mainly uses concentration gradation (the class or amount of a color is controlled), and is and with which it is similar to a photograph, it is not suitable for the color proofs currently used in the printing field which carries out a gradation expression only, for example with area gradation (multiple-value record).
- (2) Since image formation uses sublimation of a color, there is an inclination for edge sharpness of a completion image to be unable to become enough easily, and for the solid concentration of a thin line to become thin compared with a thick wire. These serve as a serious fault about the quality of an alphabetic character image.
- (3) Since the endurance of an image is inferior, use in the field which requires thermal resistance and lightfastness is restricted.
- (4) Since it is low compared with a thermofusion mold imprint method, thermal recording sensibility is not suitable as a high-speed record ingredient using the high resolution thermal head from which practical use will be expected in the future.
- (5) Compared with a thermofusion mold imprint ingredient, an imprint ingredient is expensive.

[0004] It is the method which prepares the thermal-ink-transfer-printing sheet which prepared the ink imprint layer of the thermofusion nature to which a thermofusion mold imprint method consists of binders, such as color material, such as a pigment and a color, and a wax, on a base material on the other hand, piles this up with a television sheet, gives the image heat by the thermal head from the background of the base material of an imprint sheet, fuses this imprint layer, is made to carry out imprint welding and forms an image on a television sheet. Although an ingredient with high sensible-heat sensibility is cheap and the thermofusion mold imprint method has an advantage, like the lightfastness of an image is excellent compared with the sublimation mold color imprint method, it has the following faults. That is, the big fault of a thermofusion imprint method is that the quality of a color picture is inferior compared

with a sublimation mold color imprint method. The general recording method by this method depends this on it being not gradation reappearance but the binary recording by concentration gradation record. Of course, in a thermofusion imprint method, binary recording was not used but the proposal of amelioration of the ink imprint layer for attaining concentration gradation record has been variously made for the purpose of forming a multi-tone color picture. However, the base of the view of these amelioration As a result of the binder of an ink layer fusing with heating by the thermal head and viscosity's falling, use the property which the adhesion to a television sheet increases and imprints, and the temperature up of a thermal head is controlled. It is in controlling the cohesive failure inside an ink layer and this controlling the amount of imprints of an ink layer, i.e., performing multi-tone record by making the gamma property of thermal transfer recording bearish. However, even if it uses such a method, the thermofusion imprint method is inferior in the point of multi-tone nature compared with the sublimation color imprint method. Moreover, generally it is supposed also about the repeatability of image concentration, such as a thin line, that it is inferior of a thermofusion imprint method.

[0005] Moreover, by the thermofusion mold imprint method, since the crystalline wax of a low-melt point point is usually used as a binder of an ink layer, that are easy to generate the fall of resolution and the fixing reinforcement of a transfer picture tends to become inadequate by NIJIMI of the ink in the inside of the thermal-ink-transfer-printing sheet in the case of heat printing also poses a problem. Furthermore, crystalline waxes have the fault [ image / transparent ] of being difficult to get, according to light scattering of a crystal phase. This serves as a big fault, when forming the full color image as lap images, such as a yellow image, a Magenta image, and a cyanogen image. Furthermore, also when the pigment ratio to an ink layer total amount is high, it is easy to generate the fall of the transparency of such a full color image. Therefore, when a coloring agent is usually used below in 20 weight sections to the total amount 100 weight section of an ink layer and it is used more than by this as stated to JP,63-65029,B, transparency falls.

[0006] Various proposals have been made in order to improve the color reproduction of the color picture of a thermofusion imprint method. For example, the thermal-ink-transfer-printing sheet which has the sensible-heat ink layer which consists of 65% of the weight or more of an amorphous polymer, the mold-release characteristic matter, and a coloring agent (a color and pigment) is proposed by JP,61-244592,A (JP,5-13072,B) in order to improve transparency, fixing image reinforcement, etc. after maintaining continuation story tonality (concentration gradation nature). When there are few amorphous polymers than 65 % of the weight, in order for the transparency of a thermal-ink-transfer-printing sheet to get worse remarkably, and not to acquire good color repeatability but to acquire good transparency especially, it is said to this official report that the content of an amorphous polymer is required 70% of the weight. And in order for 20 % of the weight to be a limit and for the coloring agent contained in a sensible-heat ink layer when maintaining transparency to obtain practically required image concentration and image reinforcement, thickness of a sensible-heat ink layer is usually made desirable 1 micrometer - 20 micrometers, and 3 micrometers is adopted as thickness of a sensible-heat ink layer in the example. In addition, the thermal-ink-transfer-printing sheet (thermal recording ingredient) of that invention has suggestion of the purport which can be used also for binary recording or multiple-value record in this official report. However, according to examination of this invention person, it cannot be said as what can fully be satisfied with the above-mentioned official report of the continuous tone record using the thermal-ink-transfer-printing sheet of a publication in the field of the continuity of the concentration gradation, and stability. On the other hand, in the multiple-value transfer picture and binary transfer picture which are obtained using the above-mentioned thermal-ink-transfer-printing sheet, sufficient concentration gradation is hard to be obtained upwards, and transparency (especially transparency of a full color image) is not enough, and cannot say it as what can be enough satisfied also about edge sharpness.

[0007] The method of on the other hand obtaining a full color image multi-tone by the multiple-value record (namely, image formation, VDS on which area records using a variously different dot: variable dot system) using area gradation in a thermal-ink-transfer-printing method is already learned. And it is known that it is also desirable to have the following properties as for the thermal-ink-transfer-printing sheet for using it for the multiple-value record using this area gradation.

(1) Each color should have predetermined image concentration. Especially the cyanogen, the Magenta, and yellow image concentration (re-transfer picture concentration on a white base material) that are



finally obtained from points, such as a proof application, require that there should be the at least 1.0 more than optical reflection density, respectively, and it is made desirable 1.2 or more to be 1.4 especially or more. And it is made desirable for there to be 1.5 or more especially about black. Therefore, a thermal-ink-transfer-printing sheet is wanted to be what can form such a high-concentration image.

(2) Excel in the tone reproduction.

(3) What can form the dot configuration excellent in a line or the edge sharpness of the image of a point.

(4) The transparency of the imprinted ink layer is high.

(5) It is high sensitivity.

(6) The image imprinted by mark printed book paper (usually white base materials, such as coat paper) should show high approximation nature to printed matter in the glossiness of texture and an image etc. [0008] In addition, in recent years, the technical progress of the thermal head printer as a heat supply means to a thermal-ink-transfer-printing sheet is remarkable. And as a printing method which enables high resolution-ization of the thermal head itself, and enables multi-tone record with area gradation, the vertical-scanning division method given in JP,4-19163,A and JP,5-155057,A, the heat concentration mold method given in "Society of Electrophotography of Japan annual meeting 1992 / 7 / collection of 6 drafts", etc. are proposed.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Especially the applicant for this patent already did patent application about invention about the thermal-ink-transfer-printing sheet suitable for the multi-tone imprint method by area gradation (Japanese-Patent-Application-No. No. 263695 [ five to ] application). By using the thermal-ink-transfer-printing sheet of the above-mentioned patent application, by the pigment imprint method of only area gradation, the multi-tone high quality color picture and the monochrome image were obtained, and the expansion to the card field, the outdoor display field, the meter display field, etc. was also attained taking advantage of the endurance of the color proof not only in the usual image formation but the printing field, a block-copy manuscript, or a pigment.

[0010] However, also in the thermal-ink-transfer-printing sheet which has the above outstanding engine performance, there is room of amelioration further. For example, sensibility, a tone reproduction, and reduction-izing of the transit sound (sound generated with exfoliation) generated at the time of the hot printing especially using a thermal head, Furthermore, in prevention of the location gap considered to be generated from the difference in the translatability of each ink layer at the time of piling up each color image and forming a multi-colored picture image etc., it turned out that the further amelioration is desirable. Such generating of a location gap serves as dotage (double of an image) of the image quality finally acquired, and appears.

[0011] It is offering the thermal-ink-transfer-printing sheet which has the outstanding property with which requirements' as the purpose of this invention is suitable for a multi-tone imprint method and shown in above-mentioned (1) - (6) are filled. Especially therefore, in this invention It is high sensitivity and is the transit sound at the time of an imprint decreasing, and location gap of the lap of each color at the time of a tone reproduction being good and forming a multi-colored picture image being prevented, and offering the thermal-ink-transfer-printing sheet which can realize a more sharp color picture, and the image formation approach using this.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention person receives a conventional sublimation color thermal-ink-transfer-printing method and a conventional melting imprint method, as a result of repeating research wholeheartedly in quest of the thermal-ink-transfer-printing sheet which has the above good engine performance. By using the method also as used in the field of the heat adhesion thin film exfoliation method of this invention, i.e., the method which carries out the exfoliation imprint of the thin film ink layer which contained the pigment in high concentration, and preparing a glue line further on a sensible-heat ink layer It finds out that sensibility and image quality (the double of an image, tone reproduction, etc.) can be improved by leaps and bounds, and reduction-ization of the transit sound at the time of an imprint can also be attained, and this invention is reached.

[0013] This invention has a pigment and softening temperature in the thermal-ink-transfer-printing sheet which has a glue line on the ink layer which contains 25 to 65% of the weight, and is in 30 - 70 % of the weight, and the range whose thickness is 0.2 micrometers - 1.0 micrometers, respectively about the

amorphous organic macromolecule polymer in the temperature requirement which is 40 degrees C - 150 degrees C, and this ink layer.

[0014] Moreover, this invention piles up a television sheet on the glue line of the above-mentioned thermal-ink-transfer-printing sheet, presses a thermal head from the tooth back of a thermal-ink-transfer-printing sheet, and is also in the image formation approach which consists of forming the transfer picture by which optical reflection density is constituted from 1.0 or more area gradation on a television sheet.

[0015] This invention piles up a television sheet on the glue line of the above-mentioned thermal-ink-transfer-printing sheet, and presses a thermal head from the tooth back of a thermal-ink-transfer-printing sheet, and the transfer picture which consists of area gradation on a television sheet is imprinted. Furthermore, subsequently The transfer picture on this television sheet is re-imprinted on the white base material prepared independently, and it is also in the image formation approach which consists of forming the transfer picture by which optical reflection density is constituted from 1.0 or more area gradation on this white base material.

[0016] As for this invention, it is desirable that they are the following modes.

(1) The particle size of 70% of the weight or more of the thing of the pigment in an ink layer is in the range which is 0.1-1.0 micrometers.

(2) A glue line is a layer which consists of a macromolecule polymer chosen from the group which consists of polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, and a polyvinyl pyrrolidone.

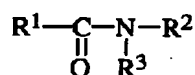
(3) The glue line is formed by 0.01-10 micrometers (preferably 0.01-2 micrometers, still more preferably 0.05-1.0 micrometers) thickness.

(4) The nitrogen-containing compound contains in the ink layer, and this nitrogen-containing compound is an amide compound expressed with a general formula (I).

[0017]

[Formula 2]

(I)



; to which R1 expresses the alkyl group of carbon numbers 8-24 among [type, and R2 and R3 express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12 independently, respectively -- however any alkyl group is permuted by the hydroxy group, including ether linkage -- having -- \*\*\*\* -- R2 [ moreover, ] And R3 the case where they are both hydrogen atoms -- R1 An alkyl group contains at least one ether linkage or a hydroxy group. ]

[0018] (5) Said amorphous organic giant-molecule polymer is butyral resin, or styrene / maleic-acid half ester resin.

(6) The thickness of an ink layer is in the range of 0.2-0.6 micrometers.

[0019] Hereafter, the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention is explained. The thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention has the structure by which the laminating was carried out to this order in the base material, the ink layer, and the glue line as mentioned above. In the amorphous organic macromolecule polymer in the temperature requirement which is 40 degrees C - 150 degrees C, it contains 25 to 65% of the weight, and an ink layer has a pigment and softening temperature in 30 - 70 % of the weight, and the range whose thickness is 0.2 micrometers - 1.0 micrometers, respectively.

Although especially the thermal-ink-transfer-printing sheet of this this invention is used in favor of forming the multi-tone image (especially full color image) by area gradation by thermal ink transfer printing, it is natural. [ of the ability to use for binary recording ] Below, it explains in order of a base material, an ink layer, and a glue line.

[0020] Although various base materials well-known as a base material of the conventional melting imprint or the thermal-ink-transfer-printing sheet for a sublimation imprint are used as a base material of a thermal-ink-transfer-printing sheet, especially the polyester film before and behind the thickness of 5 micrometers that performed mold release processing to the rear face like the usual thermal head imprint sheet is desirable.

[0021] The ink layer of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention is a layer containing a pigment and an amorphous organic macromolecule polymer. Various well-known pigments can be used as a pigment contained in an ink layer, for example, pigments, such as carbon black, an azo system, a

phthalocyanine system, the Quinacridone system, a thioindigo system, the Anthraquinone system, and an isoindolinone system, are mentioned. These are possible also for using two or more kinds, combining, and may add a well-known color for hue adjustment. In the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention, in order to take out predetermined concentration with a thin film, the content of the pigment in an ink layer is 30 % of the weight - 70 % of the weight (preferably 30 - 50 % of the weight). It becomes difficult for a pigment ratio to take out concentration with the above-mentioned predetermined thickness at less than 30 % of the weight. Moreover, as for the particle size of a pigment, in this invention, it is desirable that it is in the range whose 70% of the weight or more of a pigment is 0.1-1.0 micrometers. It may become difficult for the transparency of the lap section of each color at the time of color repeatability to be easy to be spoiled when particle size is large, and to fill both previous thickness and relation of concentration.

[0022] As an amorphous organic macromolecule polymer whose softening temperature contained in the ink layer of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention is 40 degrees C - 150 degrees C For example, butyral resin, polyamide resin, polyethyleneimine resin, Sulfonamide resin, polyester polyol resin, petroleum resin, styrene, alpha-methyl styrene, 2-methyl styrene, KURORU styrene, a vinyl benzoic acid, Styrene and its derivatives, such as vinylbenzene sulfonic-acid soda and amino styrene, The homopolymer and copolymer of a substitution product, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic ester and methacrylic acids, such as hydroxyethyl methacrylate, Acrylic ester and acrylic acids, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, and alpha-ethylhexyl acrylate, Dienes, such as a butadiene, iso diene, and an isoprene, acrylonitrile, Copolymers, such as a monomer of that vinyl system monomers, such as vinyl ether, a maleic acid and maleates, a maleic anhydride, a cinnamic acid, a vinyl chloride, and vinyl acetate, are independent or others, can be mentioned. Two or more sorts can be mixed and these resin can also be used. The butyral resin from a viewpoint of dispersibility, styrene / maleic-acid half ester resin, etc. are [ among these ] desirable. The softening temperature of these resin is chosen in 40 degrees C - 150 degrees C. If 150 degrees C is exceeded, heat record sensibility will tend to become low, and it is in the inclination for the adhesive property-proof of an ink layer to be inferior at less than 40 degrees C of another side. In addition, as an example of butyral resin, DENKA butyral #2000-L (polymerization degree: about 300), #4000-1 (polymerization degree: about 920) (above, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make), S lek BX-10 (Tg:74 degree C, polymerization degree: 80, degree-of-acetalization:69-mol %), and S lek BL-S (61 degrees C, ETATORU viscosity: Tg: 12cps, the above Sekisui Chemical Co., Ltd. make) can be mentioned.

[0023] In the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention, the content of the amorphous organic macromolecule polymer in an ink layer is 25 - 65 % of the weight (preferably 30 - 50 % of the weight).

[0024] In the ink layer of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention, it is desirable that the nitrogen-containing compound contains further. As a nitrogen-containing compound, the amide compound and amines which are expressed with said general formula (I), the general formula (II) mentioned later or (III) the quarternary ammonium salt expressed, hydrazines, aromatic amine, and a heterocycle aromatic compound can be mentioned, for example. Among these, the amide compound expressed with said general formula (I) is desirable.

[0025] Below, it explains in more detail about a nitrogen-containing compound. First, the amide compound expressed with a general formula (I) is explained in full detail. It sets to a general formula (I) and is R1. As for the alkyl group expressed, it is desirable that it is the alkyl group of carbon numbers 8-18 (still more preferably carbon numbers 12-18). R2 As for the alkyl group expressed, it is desirable that it is the alkyl group of carbon numbers 1-10 (still more preferably carbon numbers 1-8). Moreover, R3 The alkyl group expressed has the desirable alkyl group of carbon numbers 1-4 (still more preferably carbon numbers 1-3). R3 It is desirable that it is also a hydrogen atom.

[0026] The amide compound expressed with a general formula (I) is obtained by the approach of making acyl halide add and react to the alkali water solution of an amine, and introducing an acyl group as known as for example, a Schotten-Baumann method. The reaction condition in this case ice-cools the alkali water solution of an amine, and conditions which carry out dropping mixing and are made to react so that temperature may keep acyl halide at 15 degrees C or less into this solution are chosen. Under the present circumstances, an amine, alkali, and the solid-state that it generates as the equivalent ratio of acyl halide is set to 1:1:1 are amide compounds.

[0027] On the other hand, when using a refractory amine for water, it can consider as the ether solution

and can also be made to react by the system which added the tertiary amine represented by triethylamine instead of alkali. In this case, a reaction condition which dropping mixing is carried out [ reaction condition ] and makes the ether solution of acyl halide react to the ether solution of an amine and triethylamine is chosen. Under the present circumstances, it is made for the equivalent ratio of an amine, triethylamine, and acyl halide to be set to 1:1:1. And the solid-state to generate is an amide compound. In this way, the obtained amide compound can obtain the amide compound of a high grade more by performing purification by recrystallization if needed.

[0028] Although what is shown in Table 1 is mentioned as a concrete combination of the amine used in order to make the amide compound expressed with a general formula (I) generate, and acyl halide, it is not limited to these.

[0029]

[Table 1]

Table 1: Amine and example of combination of acyl halide ----- Acyl halide  
 An amine ----- CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CH(OH) (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COCl H<sub>2</sub> NC<sub>2</sub> H<sub>4</sub> OH CH<sub>3</sub>  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CH(OH) (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COCl NH<sub>3</sub> n-C<sub>9</sub> H<sub>19</sub>COCl CH<sub>3</sub> NH<sub>2</sub> n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COCl CH<sub>3</sub> NH<sub>2</sub> n-  
 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> NH<sub>2</sub> n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl n-C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> NH<sub>2</sub> n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl  
 n-C<sub>6</sub> H<sub>13</sub>NH<sub>2</sub> n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> COCl n-C<sub>8</sub> H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl H<sub>2</sub> NC<sub>2</sub> H<sub>4</sub> OC<sub>2</sub> H<sub>4</sub> OH n-  
 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> NH n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COCl (C two H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> NH ----- [0030]

Moreover, R<sub>1</sub> in the general formula (I) showing the amide compound generated and R<sub>2</sub> And R<sub>3</sub>

Although what is shown in Table 2 is mentioned as a concrete combination, it is not limited to these.

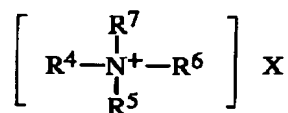
[0031]

[Table 2]

Table 2: R<sub>1</sub> -R<sub>3</sub> The example of concrete combination ----- R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> -----  
 ----- CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CH<sub>10</sub> (OH) (CH<sub>2</sub>) C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> OH H CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CH<sub>10</sub> (OH)  
 (CH<sub>2</sub>) H H n-C nine H<sub>19</sub> CH<sub>3</sub> H n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> CH<sub>3</sub> H n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> CH<sub>3</sub> H n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> C two H<sub>5</sub> H n-  
 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> n-C four H<sub>9</sub> H n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> n-C six H<sub>13</sub> H n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> n-C eight H<sub>17</sub> H n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> OC<sub>2</sub>  
 H<sub>4</sub> OH H n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> n-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> C two H<sub>5</sub> C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> ----- [0032] Next,  
 the quarternary ammonium salt expressed with a general formula (II) is described.

[0033]

[Formula 3]  
 (II)



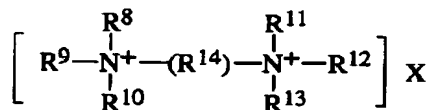
[-- R<sub>4</sub> expresses the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-18 among a formula, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, and R<sub>7</sub> express a hydrogen atom, a hydroxy group, the alkyl group of carbon numbers 1-18, or an aryl group independently, respectively, and X expresses an anion.]

It sets to a general formula (II) and is R<sub>4</sub>. The alkyl group expressed and R<sub>5</sub>, and R<sub>6</sub> And R<sub>7</sub> The alkyl group expressed has the desirable alkyl group of carbon numbers 1-12 (still more preferably carbon numbers 1-8) respectively. Moreover, as an aryl group, a phenyl group and a naphthyl group can be mentioned, for example. The above-mentioned alkyl group and the aryl group may have the substituent. As an anion expressed with X, halogen ion is desirable and especially a chlorine ion and bromine ion are desirable. In this invention, ammonium chloride, tetra--n-butyl ammonium bromide, triethyl methylammonium chloride, etc. can be mentioned as an example of quarternary ammonium salt expressed with a general formula (II).

[0034] Next, the quarternary ammonium salt expressed with a general formula (III) is described.

[0035]

[Formula 4]  
 (III)



[-- R8, R9, and R10, R11, R12 and R13 express a hydrogen atom, a hydroxy group, the alkyl group of carbon numbers 1-12, or an aryl group independently among a formula, respectively, R14 expresses the alkylene group of carbon numbers 1-12, and X expresses an anion.]

The quarternary ammonium salt expressed with the above-mentioned general formula (III) is the so-called bis-type of quarternary ammonium salt, and can mention hexamethonium bromide [namely, hexamethylenebis (trimethylammonium bromide)] as the example.

[0036] As amines used by this invention, cyclohexylamine, trioctylamine, and ethylenediamine can be mentioned, for example. As hydrazines used by this invention, dimethylhydrazine can be mentioned, for example. As aromatic amine used by this invention, para toluidine, N,N-dimethylaniline, and N-ethylaniline can be mentioned, for example. As a heterocycle aromatic compound used by this invention, N-methyl pyrrole, N-ethyl pyridinium bromide, an imidazole, N-methyl quinolinium bromide, and 2-methyl benzothiazole can be mentioned, for example.

[0037] Content of said nitrogen-containing compound used for this invention is carried out into the ink layer 0.1 to 20% of the weight (preferably 1 - 10 % of the weight). Moreover, the amount of said nitrogen-containing compound used is usually thermal-ink-transfer-printing sheet 1m<sup>2</sup>. It is hit 0.001g-2g, and is 0.01 g to 0.5 g preferably.

[0038] In the ink layer of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention, it is also possible to add various release agents and softeners in 20 or less % of the weight of an amount into an ink layer from a viewpoint of the mold-release characteristic from the base material of the ink layer in the case of heat printing and the improvement in heat sensitivity. Specifically For example, higher fatty acids, such as a palmitic acid and stearin acid, fatty-acid metal salts like zinc stearate, Fatty acid ester or the partial saponification object of those, a fatty-acid derivative, and higher alcohol Derivatives, such as ETERU of polyhydric alcohol, paraffin wax, carnauba wax, Waxes, such as a montan wax, yellow bees wax, haze wax, and a candelilla wax Viscosity average molecular weight About about 1,000 to 10,000 low molecular weight polyethylene, Polyolefines, such as polypropylene and polybutylene, or an olefin, Organic acids, such as alpha olefins, a maleic anhydride, an acrylic acid, and a methacrylic acid, A low-molecular-weight copolymer with vinyl acetate etc., low-molecular-weight oxidation polyolefine, Halogenation polyolefines, lauryl methacrylate, the methacrylic ester that has a stearyl methacrylate isometric chain alkyl side chain, The acrylic ester which has acrylic ester or a perphloro radical, A copolymer with vinyl system monomers of methacrylic ester, such as independent or styrene, Low-molecular-weight silicone resin, silicone denaturation organic substances, etc., such as poly dimethylsiloxane and a poly diphenyl siloxane, Furthermore, cationic surfactants, such as ammonium salt which has a long-chain aliphatic series radical, and pyridinium salt, or the anion which has a long-chain aliphatic series radical similarly, a nonionic surface active agent, a perphloro system surfactant, etc. can be mentioned. these -- a kind -- or two or more sorts can be chosen and it can use.

[0039] About the distribution to the amorphous organic giant-molecule polymer of the aforementioned pigment, the various distributed approaches which add a suitable solvent and are used in the coating fields including a ball mill are applied. A nitrogen-containing compound, a release agent, etc. can be added to the obtained dispersion liquid, a coating can be prepared, the coating which carried out in this way and was prepared can be applied on a mold release layer by the well-known approach, and an ink layer can be formed.

[0040] The ink layer of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention has thickness in the range of 0.2 micrometers - 1.0 micrometers (preferably 0.2-0.6 micrometers). in the thickness of a thick ink layer, in an area tone reproduction, the shadow section tends to be crushed, or the highlights section tends to fly, and a tone reproduction is inferior to 1.0 micrometers as a result -- things -- \*\* On the other hand, it becomes difficult for thickness to take out the target concentration with less than 0.2 micrometers.

[0041] As for the glue line prepared on the ink layer, it is desirable to consist of ingredients in which a high adhesive property is shown between a glue line and a television sheet in the case of hot printing. As such an ingredient, for example Polyvinyl alcohol; polyvinyl-butylal; polyvinyl-pyrrolidone; acrylic ester, Methacrylic ester, acrylamide, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, or the homopolymer of styrene or the copolymer; ethylene copolymer (an example --) of these monomers and other monomers Ethylene / vinyl acetate copolymer, ethylene / acrylic-acid copolymer, ethylene / vinyl chloride copolymer, ethylene / acrylic ester copolymer; -- polyester resin; -- cellulose system resin (an example --

) nitrocellulose; -- polyolefine (example, polyethylene, polypropylene); -- polyamide; -- polyurethane; -- wax; -- synthetic-rubber (example, styrene butadiene); and chlorinated rubber can be mentioned. Among these, what is chosen from polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, and a polyvinyl pyrrolidone is desirable. Especially, polyvinyl alcohol or a polyvinyl butyral is desirable. The above ingredient may be used independently or may be used combining two or more ingredients. Effectiveness especially remarkable when the glue line is constituted using the same ingredient as the material of construction of the surface layer (television layer) of a television sheet and the structure of a glue line and a television layer approximates in this invention, or when the glue line consists of ingredients which can dissolve with the same solvent as a television layer is \*\*\*\*\*.

[0042] A glue line melts the above-mentioned ingredient to a suitable solvent, prepares coating liquid, can apply this on an ink layer using the method of application of a conventional method, and can form it by drying. As a solvent to be used, the solvent of water, an alcoholic system (an example, a methanol, ethanol, propanol), a hydrocarbon system (an example, toluene, a xylene, cyclohexane), a hydrogen halide system, a ketone system (an example, an acetone, methyl ethyl ketone), and an ester system (an example, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate) can be mentioned, for example. 0.01-2 micrometers of glue lines are 0.01-10 micrometers usually preferably formed by 0.05-1.0-micrometer thickness still more preferably.

[0043] Principal components are a pigment and an amorphous organic macromolecule polymer, and a pigment ratio is also high compared with the conventional wax melting mold, compared with the usual melting mold, the viscosity at the time of hot printing does not become low like 102 - 103 cps, and the ink layer of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention is higher than 104 cps at least in the temperature of 150 degrees C. Moreover, since the glue line which has a high adhesive property to a television layer is prepared on the ink layer, it can also be said that the image formation approach using the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention is the thin film exfoliation development type image formation using the heat adhesive property between an ink layer and a glue line the heat adhesive property to a television sheet, or in color picture creation. Large gradation reappearance from the shadow section to [ reappearance / after, as for the effectiveness and the interval of lamination of an ink layer, this maintains high resolution nature ] the highlights section is enabled, and edge sharpness is made good, and the imprint of 100 more% of image is enabled. Thereby, even the homogeneity of the concentration of the small alphabetic character of four points and the solid section is reproducible.

[0044] as the television sheet used by the image formation approach of this invention -- a heat softening properties synthetic paper -- or use of the television sheet technique in which the heat glue line which contains the organic macromolecule polymer of a publication in U.S. Pat. No. 4482625, 4766053, and 4933258 each specification etc. was prepared is possible. As a base material of the television sheet which prepared these heat glue line that contains an organic macromolecule polymer even if few, plastic film, such as paper or polyester film, a polycarbonate film, a polypropylene film, and a polyvinyl chloride film, etc. can be used. Moreover, in order to form an image in the same paper as mark printed book paper, the transfer picture formed on plastic film may be re-imprinted on mark printed book paper, and you may make it form an image, in using it as an object for proofs.

[0045] Next, the image formation approach of this invention is explained. The image formation approach of this invention can be enforced using a thermal head printer using the thermal-ink-transfer-printing sheet which has said configuration, and the above television sheets. First, when using a thermal head printer, the above television sheets are piled up on the glue line of the thermal-ink-transfer-printing sheet of this invention, a thermal head is pressed from the tooth back of a thermal-ink-transfer-printing sheet, after printing, it carries out by exfoliating the base material of this imprint sheet from a television sheet, and, thereby, the optical reflection density can form the transfer picture by 1.0 or more area gradation on a television sheet. moreover, printing which prepared still more nearly independently the transfer picture on the television sheet obtained as mentioned above -- a re-imprint can be obtained on a white base material by putting on the white base material used as our paper, and pressurizing and heat-treating in this condition. Thereby, the optical reflection density can form the re-transfer picture which consists of 1.0 or more area gradation. The above-mentioned image formation approach can be enforced using the approach specifically learned as the image formation approach which used the thermal head printer using the thermal-ink-transfer-printing sheet from the former.

[0046]

[Example] Although the example of this invention is shown below, this invention is not limited to these.

[Example 1]

(Creation of a thermal-ink-transfer-printing sheet) Four kinds of the pigment and amorphous organic macromolecule polymer dispersion liquid A, B, C, and D for ink layers which have the following presentation, respectively were prepared.

Polyvinyl butyral Twelve weight sections (DENKA butyral #2000-L, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make)

Pigment (unit: weight section)

A B C D Cyanogen pigment (C.I.PB.15:4) 12 - - - Magenta pigment (C.I.-.57:1) - 12 - - Yellow pigment (C.I.PY.14) - - 12 - Black pigment (CB-100) - - - 15.6 Distributed assistant 0.8 weight section (the SORUSU pass S-20000, made in ICI Japan)

Solvent (n-propyl alcohol) The 110 weight sections [0047] to the each 10 weight section of the above-mentioned dispersion liquid of A, B, C, and D, the 0.24 weight section, the cyclohexanone 20 weight section, and the methyl-ethyl-ketone 40 weight section were added, and N-hydroxyethyl-12-hydroxy octadecanamide was used as coating liquid A, B, C, and D. Subsequently, the rotation spreading machine (HOWAIRA) was used for polyester film (Teijin, Ltd. make) with a thickness of 5 micrometers by which mold release processing was carried out at the rear face in these coating liquid, and coating liquid A applied, respectively so that 0.42 micrometer and coating liquid D might be set [ desiccation thickness / 0.36 micrometer and coating liquid B ] to 0.40 micrometer by 0.38 micrometer and coating liquid C. The particle size distribution of a Magenta pigment are shown in drawing 1 , and the particle size distribution of drawing 2 and a yellow pigment are shown for grain-size (particle size) distribution of the used cyanogen pigment in drawing 3 . In addition, the particle size distribution of a black pigment were almost the same as the above-mentioned thing.

[0048] (Creation of a glue line) 0.01% of the weight of the methanol solution of a polyvinyl butyral was used as the coating liquid for glue line formation. HOWAIRA was used on the paint film of each color which obtained the obtained coating liquid above, it applied so that desiccation thickness might be set to 0.2 micrometer, and the glue line was formed, respectively. The cyanogen thermal-ink-transfer-printing sheet, the Magenta thermal-ink-transfer-printing sheet, the yellow thermal-ink-transfer-printing sheet, and the black thermal-ink-transfer-printing sheet were created as mentioned above, respectively (sample 1).

[0049] In creation of the glue line of the [example 2] example 1, the thermal-ink-transfer-printing sheet corresponding to each color was similarly created instead of 0.01% of the weight of the methanol solution of a polyvinyl butyral except having used 0.01% of the weight of the water / methanol mixed solution of polyvinyl alcohol (sample 2).

[0050] In creation of the thermal-ink-transfer-printing sheet of the [example 1 of comparison] example 1, the thermal-ink-transfer-printing sheet corresponding to each color was similarly created except having not prepared a glue line (sample 1 of comparison contrast).

[0051] (Creation of a television sheet) The coating liquid for television first pass formation which has the following presentation, and the coating liquid for the second stratification of televising were prepared.

Coating liquid for the television first passes A vinyl chloride / vinyl acetate copolymer 25 weight sections (MPR-TSL, Nissin Chemical make)

Dibutyl octyl phthalate Twelve weight sections (DOP, product made from Daihachi Chemistry)

Surfactant Four weight sections (the megger fuck F-177, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

Solvent (methyl ethyl ketone) 75 weight sections [0052]

Coating liquid for the second layer of televising Polyvinyl butyral 16 weight sections (DENKA butyral #2000-L, DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make)

N and N-dimethyl acrylamide / butyl Acrylate copolymer Four weight sections Surfactant 0.5 weight section (the megger fuck F-177, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

Solvent (n-propyl alcohol) The 200 weight sections [0053] On the polyethylene terephthalate (PET) film base material with a thickness of 100 micrometers, the above-mentioned coating liquid for television first pass formation was applied by 300rpm using the rotation spreading machine, and it dried for 2 minutes in 100-degree C oven. The thickness of the obtained television first pass was 20 micrometers. Furthermore, on the television first pass, the coating liquid for the second layer of televising was applied



by 200rpm using the rotation spreading machine, and it dried for 2 minutes in 100-degree C oven. The thickness of the second layer of obtained televising was 2 micrometers.

[0054] The image formation approach was enforced in the following procedures using the thermal-ink-transfer-printing sheet (the samples 1-2 and comparison contrast sample 1) and television sheet which were obtained with the image formation using a thermal head, and the [evaluation] above. First, sensible-heat printing of a cyanogen thermal-ink-transfer-printing sheet and the television sheet was carried out with the thermal head recording device by superposition and the vertical-scanning split plot experiment. This principle is a method which performs multistage story record of only area gradation by turning a 75micrometerx50micrometer head on and off in 3 micrometer pitch of minute delivery in the direction of 50 micrometer. Subsequently, the polyester film (base material) of a cyanogen thermal-ink-transfer-printing sheet was exfoliated, and the image which consists only of area gradation was made to form on a television sheet. Next, it printed similarly, doubling superposition and a location on the television sheet with which the cyanogen image is formed in the Magenta thermal-ink-transfer-printing sheet, and the Magenta image was made to form on a television sheet by exfoliating the polyester film of this Magenta imprint sheet. Furthermore, the yellow image was made to form on a Magenta image similarly, and the color picture (full color image) which is made to form a black image on a yellow image still more nearly similarly, and consists only of area gradation on a television sheet was formed.

[0055] Next, it is the above-mentioned television sheet with which the color picture was formed Art paper, superposition, and 4.5kg/cm<sup>2</sup> After letting a heat roller pass by 4m/second in a pressure, 130 degrees C, and speed, the polyester film of a television sheet was removed, it left the second layer of televising which carried the imprint ink image on art paper, and the color picture was obtained. In addition, the reflection density of each monochrome in the obtained color picture was as follows.

Optical density (solid section)

Cyanogen 1.53 Magenta 1.43 yellow 1.58 [0056] On the occasion of the above image formation, organic-functions evaluation by ten persons was performed about the sound (transit sound) generated at the time of printing transit. Moreover, it evaluated about sensibility, a tone reproduction, and aim precision to the obtained color picture. the gray-scale part of the image with which sensibility was obtained is deep -- thin -- it came out and judged (that is, when it records with the same output, if sensibility is high, the dot of the part will become large and the concentration of a halftone dot image will become high). Evaluation was performed by the following relative evaluation about sensibility, the transit sound, and the tone reproduction. That is, the following criteria estimated the color picture obtained using the sample 1 of comparison contrast to the criterion (CC).

AA BB Sensibility: Compared with comparison contrast, it is very high. Compared with comparison contrast, it is high.

Tone reproduction: Very good compared with comparison contrast. Good compared with comparison contrast.

Transit sound: Compared with comparison contrast, it is very small. Compared with comparison contrast, it is small.

Moreover, about aim precision, the image with which the dragonfly went into the four corners of the screen of A3 size was outputted, the amount of gaps between each color was measured, and the average was calculated and evaluated. A result is shown in Table 3.

[0057]

[Table 3]

Table 3 ----- The configuration of a glue line Sensibility Gradation Transit  
sound Aim precision Repeatability (micrometer) ----- Sample 1 Polyvinyl  
butyral AA AA AA 20 samples 2 Polyvinyl alcohol AAAA AA 30 -----

Comparison contrast With no glue line CC CC CC 50 samples 1 ----- [0058]

While engine performance, such as sensibility and a tone reproduction, is improved by preparing a glue line from the result of the above-mentioned table 3, a transit sound is also reduced, and there is also little location gap, and it turns out that the high color picture of image quality can be obtained. Furthermore, the obtained color picture was an image which the image front face which followed in footsteps of irregularity of paper was mat-ized, and surface gloss approximated to printed matter very much.

[0059]

[Effect of the Invention] Since the translatability of the thermal-ink-transfer-printing sheet which has the



glue line of this invention of an ink layer improves by having prepared the glue line, it becomes high sensitivity very much. Moreover, reduction-ization of the transit sound at the time of the image formation by the hot printing using a thermal head can be especially attained by using the thermal-ink-transfer-printing sheet which has the glue line of this invention. Furthermore, the transfer picture obtained consists of only area gradation, and also has the outstanding tone reproduction.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the particle size distribution of the cyanogen pigment used in the example 1. As for particle diameter (micrometer) and a left-vertical shaft, the axis of abscissa of a graph shows accumulation %, as for % of the particle of each particle size, and a right longitudinal shaft.

[Drawing 2] It is the graph which shows the particle size distribution of the Magenta pigment used in the example 1. The method of presentation of a graph is the same as drawing 1.

[Drawing 3] It is the graph which shows the particle size distribution of the yellow pigment used in the example 1. The method of presentation of a graph is the same as drawing 1.

---

[Translation done.]